

ATTORNEY DOCKET NO.: 70181

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

JC986 U.S. PTO  
09/871539  
05/31/01

Applicant : TADA et al.  
Serial No :  
Confirm No :  
Filed :  
For : MONOAZO METAL COMPLEX...  
Art Unit :  
Examiner :  
Dated : May 31, 2001

#3  
D.C.  
8-3-01

Hon. Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

PRIORITY DOCUMENT

In connection with the above-identified patent application, Applicant herewith submits certified copies of the corresponding basic applications filed in

Japan

Number: JP 2000-163222

Filed: 31/May/2000

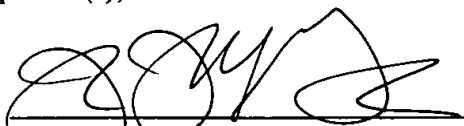
Number: JP 2001-114208

Filed: 12/April/2001

the right of priority of which is claimed.

Respectfully submitted  
for Applicant(s),

By:

  
John James McGlew  
Reg. No.: 31,903  
McGLEW AND TUTTLE, P.C.

JJM:sk

Enclosure: - (2) Priority Documents

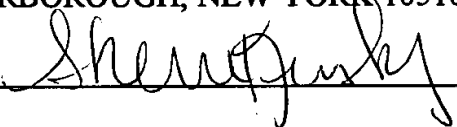
70181.4

DATED: May 31, 2001  
SCARBOROUGH STATION  
SCARBOROUGH, NEW YORK 10510-0827  
(914) 941-5600

NOTE: IF THERE IS ANY FEE DUE AT THIS TIME, PLEASE CHARGE IT TO OUR DEPOSIT ACCOUNT NO. 13-0410 AND ADVISE.

I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE IS BEING DEPOSITED WITH THE UNITED STATES POSTAL SERVICE AS EXPRESS MAIL, REGISTRATION NO. EL151019471US IN AN ENVELOPE ADDRESSED TO: COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS, WASHINGTON, D.C. 20231, ON May 31, 2001

McGLEW AND TUTTLE, P.C., SCARBOROUGH STATION,  
SCARBOROUGH, NEW YORK 10510-0827

By:  Date: May 31, 2001

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICEJC986 U.S. PTO  
09/871539  
05/31/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-163222

出 願 人

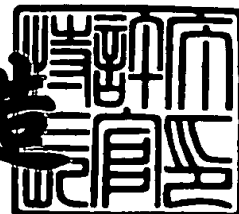
Applicant(s):

オリエント化学工業株式会社

2001年 4月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3037012

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00-53101

【提出日】 平成12年 5月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 多田 明宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 鶴原 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000103895

【住所又は居所】 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

【氏名又は名称】 オリエント化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095522

【弁理士】

【氏名又は名称】 高良 尚志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002244

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705812

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 モノアゾ含金化合物含有組成物及びその関連技術

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノアゾ含金化合物を含有する組成物であって、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率が 20%以下であることを特徴とするモノアゾ含金化合物含有組成物。

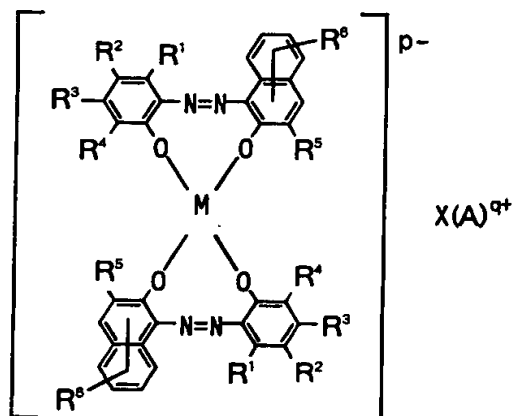
【請求項 2】

高速液体クロマトグラフィーによる分析値における上記モノアゾ含金化合物の純度が 90%以上である請求項 1 記載のモノアゾ含金化合物含有組成物。

【請求項 3】

上記モノアゾ含金化合物が下記式 (1) で表される化合物である請求項 1 又は 2 記載のモノアゾ含金化合物含有組成物。

【化 1】



..... (1)

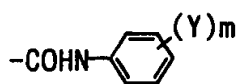
〔式 (1) 中、

R<sup>1</sup> 乃至 R<sup>4</sup> 及び R<sup>6</sup> は、互いに独立的に、水素原子、炭素数 1 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数 2 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、炭素数 1 乃至 18 のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子、又は -COO-R<sup>7</sup> を示し、

$R^7$  は、炭素数 1 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又は炭素数 6 乃至 18 のアリール基を示し、

$R^5$  は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、炭素数 1 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数 2 乃至 18 のアルケニル基、炭素数 1 乃至 18 のアルコキシ基、炭素数 6 乃至 18 のアリール基、 $-COO-R^8$  又は

【化 2】



を示し、

$R^8$  は、炭素数 1 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又は炭素数 6 乃至 18 のアリール基を示し、

Y は、水素原子、炭素数 1 乃至 8 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数 1 乃至 5 のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子を示し、

m は 1 乃至 3 の整数を示し、

M は 2 価又は 3 価の金属を示し、

P は 1 又は 2 を示し、

(A)<sup>q+</sup> は、 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、アルカリ金属に基づくカチオン、有機アミンに基づくカチオン、又は第 4 級有機アンモニウムイオンを示し、

q は 1 又は 2 を示し、

X は 1 又は 2 を示す。]

【請求項 4】

上記式 (1) における  $R^2$  が C1 であり、

$R^1$  及び  $R^3$  乃至  $R^5$  が水素原子であり、

$R^6$  が水素原子又は炭素数 1 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基であり、

M が Cr、Fe、又は Cu であり、

(A)<sup>q+</sup> が  $H^+$  である請求項 3 記載のモノアゾ含金化合物含有組成物。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のモノアゾ含金化合物含有組成物を製造する方法であって、

アルコール系有機溶剤を用いて不純物を取り除く工程を含むモノアゾ含金化合物含有組成物の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のモノアゾ含金化合物含有組成物を製造する方法であって、

アルコール系有機溶剤中でモノアゾ含金化合物を合成する工程と、

合成工程による生成物からアルコール系有機溶剤を用いて不純物を取り除く工程を含むモノアゾ含金化合物含有組成物の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のモノアゾ含金化合物含有組成物を製造する方法であって、

アルコール系有機溶剤中でモノアゾ含金化合物を合成する工程と、

合成工程により得られた生成物を含有する反応液を直接濾過して不純物を除去する工程を含むモノアゾ含金化合物含有組成物の製造方法。

【請求項 8】

上記アルコール系有機溶剤が、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテルからなる群から選ばれた 1 又は 2 以上の混合物である請求項 5 乃至 7 の何れかに記載のモノアゾ含金化合物含有組成物の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のモノアゾ含金化合物含有組成物からなる荷電制御剤。

【請求項 10】

請求項 9 記載の荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のモノアゾ含金化合物含有組成物を含有する着

色剤。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のモノアゾ含金化合物含有組成物を着色剤として含有する着色熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、皮膚感作性をほとんど示さないモノアゾ含金化合物含有組成物、その製造方法、そのモノアゾ含金化合物含有組成物からなる荷電制御剤、その荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー、前記モノアゾ含金化合物含有組成物を含有する着色剤、及び前記モノアゾ含金化合物含有組成物を着色剤として含有する着色熱可塑性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

皮膚感作は、単純化学物質や金属等との接触により誘発される接触アレルギー反応であって、皮膚アレルギー（例えば、アレルギー性接触皮膚炎など）の 1 つである。アレルギーとは、炎症反応の中で生体の抗体の産生に起因する反応である。感作は抗原が生体内に侵入し、抗体を産生させることを言う。近年、化合物の安全性を考えるにあたり、その化合物が皮膚感作を惹起するかどうか重要な視点とされてきた。

【0003】

このような化学物質の安全性が問題となった例としては、DCブランドセーターにおける次亜塩素酸ナトリウムと黄色染料の反応から発生した塩素化ホスゲン化合物の事例〔皮膚 1989；31（増7）：24-33〕、綿ネル寝間着において、布地上に残っていた下漬け剤の n a p t h o l A S の事例〔衛生化学 1986；32（5）：359-67〕、綿ネル寝間着において布地上に残っていた下漬け剤の n a p t h o l A S - D の事例（E n v i r o n D e t m a t o l 1995；2：278-82）、ワンピースにおける D i s p e r s e R e d 153、D i s p e r s e B l u e 106、D i s p e r s e B l u e



124の事例 (Contact Dermatitis 1996; 34: 6-11)、プラスチック製めがねフレームにおける着色剤として配合されたアゾ系分散染料 Disperse Yellow 3、Disperse Orange 3、Disperse Red 17 [Environmental Dermatology 1994; 1 (増1): 50]、プラスチック製めがねフレームにおける着色剤として配合された Solvent Orange 60 [Environmental Dermatology 1998; 5 (増1): 92] などがある。化合物の皮膚感作性に対する要求はますます強まりつつあり、新規化学物質や市場に出す商品のアレルギー反応を評価することは、安全上特に重要である。

#### 【0004】

このような化学物質の感作能を測定する方法として、人体の使用に近いビューラー法や物質のポテンシャルを見るためのマキシマイゼーション法などの新しい方法が提案されている。1991年5月に開かれた経済開発協力機構OECD専門家会議の結果でOECDガイドラインが報告され、この中で、ビューラーテスト法とMagnussonとKligmanのモルモットを用いたマキシマイゼーションテスト法が優先的に取り上げられている。

#### 【0005】

モノアゾ含金化合物は、産業界において各種の用途で使用され、重要な化合物となっている。具体的な用途は、筆記具用インキ、記録用インキ（インクジェット用を含む）、皮革、プラスチックなどの着色に用いられる染料；紫外、近赤外、赤外などにおける吸収を利用する色素；静電荷像現像用トナー及び静電塗装用樹脂粉体塗料に用いる荷電制御又は増強剤等である。

#### 【0006】

モノアゾ含金化合物のこのような用途は、何れも、その用途に要求される性能以外に、人体や環境への影響に対する配慮が求められるものである。例えば荷電制御剤としてのモノアゾ含金化合物については、帯電特性以外に化合物としての人体や環境への影響に配慮する必要がある。

#### 【0007】

人体への影響に関し、化合物の皮膚感作性試験は特に重要な安全性データのひとつであり、近時においては、上述のマキシマイゼーション法を用いた皮膚感作性評価が優先的に取り上げられることが多い。

#### 【0008】

ところが、モノアゾ含金化合物は、製造方法によって、原料の不純物、金属化に関わる副生物や不純物等が混在することにより、マキシマイゼーション法による皮膚感作において改善されるべき課題も残されていた。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術に存した上記のような課題に鑑み行われたものであって、人体に対する安全性が高く、特にマキシマイゼーション法による皮膚感作試験において皮膚感作を発現する比率が低いモノアゾ含金化合物含有組成物、その製造方法、そのモノアゾ含金化合物含有組成物からなる荷電制御剤、その荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー、前記モノアゾ含金化合物含有組成物を含有する着色剤、及びそのモノアゾ含金化合物含有組成物を着色剤として含有する着色熱可塑性組成物を提供することにある。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物は、モノアゾ含金化合物を含有する組成物であって、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率が20%以下であることを特徴とする。

#### 【0011】

このモノアゾ含金化合物含有組成物は、高速液体クロマトグラフィーによる分析値における上記モノアゾ含金化合物の純度が90%以上であるものとすることが望ましい。

#### 【0012】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物の製造方法は、上記モノアゾ含金化合物含有組成物を製造する方法であって、アルコール系有機溶剤を用いて不純物を

取り除く工程を含むものである。

【 0 0 1 3 】

アルコール系有機溶剤を用いて不純物を取り除いてモノアゾ含金化合物を高純度に含有する組成物を得る工程を含むことにより、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率を 2 0 % 以下とすることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の荷電制御剤は、上記モノアゾ含金化合物含有組成物からなるものであり、本発明の静電荷像現像用トナーは、この荷電制御剤を含有する。

【 0 0 1 5 】

本発明の着色剤は、上記モノアゾ含金化合物含有組成物を含有するものであり、本発明の着色熱可塑性樹脂組成物は、上記モノアゾ含金化合物含有組成物を着色剤として含有する。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物（一般的に言う「モノアゾ含金化合物」）は、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率が 2 0 % 以下である。

【 0 0 1 7 】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物は、従来市販されているモノアゾ含金化合物と同等の特性を有し、同等に使用し得る。而も、マキシマイゼーション法による感作性試験における皮膚感作の発現率が低く、人体への影響が低減されている。

【 0 0 1 8 】

マキシマイゼーション法は、次のように実施し得る。モルモットの除毛した肩部に第一段の誘導として免疫増強剤であるフロイントの完全アジュバンドと被験物を 1 対 1 で混合し皮内注射する。第二段の誘導として、皮内注射の 7 日後に被験物質の吸収を増大させる目的でラウリル硫酸ナトリウム 5 %（ワセリン基剤）を開放塗布し、2 4 時間後にそれを除去する。その後、その部位に被験物質を閉塞貼付し、4 8 時間後に除去する。被験物質の閉塞貼付から 2 週間後に被験物質

を惹起貼付し、24時間後に取り除いて皮膚反応状態を観察する。試験群には少なくとも10匹、対照群には少なくとも5匹のモルモットを用い、判定結果は、被験物質により皮膚感作が発現したモルモットの比率で表す。

【0019】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物（一般的に言う「モノアゾ含金化合物」）の製造方法は、例えばモノアゾ含金化合物の合成において、又はモノアゾ含金化合物の精製等において、アルコール系有機溶剤を用いてモノアゾ含金化合物以外の不純物を取り除く工程を含むものであればよい。

【0020】

アルコール系有機溶剤を用いてモノアゾ含金化合物以外の不純物を取り除く工程の具体例としては下記のようなものが挙げられるが、勿論本発明はこれらに限定されるものではない。

- (1) アルコール系有機溶剤中にモノアゾ含金化合物含有組成物を分散させて、加熱攪拌し、その分散液を濾過した後、濾取物を減圧乾燥する。
- (2) ソックスレー抽出機を用いてアルコール系有機溶剤を加熱還流させることによりモノアゾ含金化合物含有組成物から不純物を取り除いた後、減圧乾燥を行うか又はウェットケーキ中のアルコール系有機溶剤と水を置換した後、温風で乾燥する。
- (3) アルコール系でない溶媒中でモノアゾ金属化合物を合成し、そのアルコール系でない溶媒をアルコール系有機溶剤に置換した後、濾過等により不純物を取り除いて乾燥させる。例えば、水系中でモノアゾ金属化合物を合成し、濾過して得たウェットケーキ中の水とアルコール系有機溶剤を置換した後、温風で乾燥する。
- (4) アルコール系有機溶剤中でモノアゾ金属化合物を合成し、濾過等により不純物を取り除いて乾燥させる。

【0021】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物の製造方法に使用し得るアルコール系有機溶剤としては、例えば次のような1価アルコール、多価アルコール（グリコール）及びこれらの誘導体の1又は2以上の混合物を挙げることができる。すな

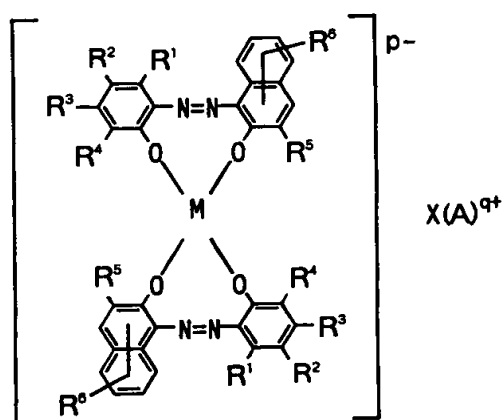
わち、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、1-オクタノール、2-オクタノール、 $\alpha$ -メチルベンジルアルコール等のアルコール類又はその誘導体；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ベンジルグリコール、エチレングリコールモノジブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル（フェニルグリコール）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート等のグリコール類又はその誘導体である。好ましくは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテルからなる群から選ばれた1又は2以上の混合物である。

## 【 0 0 2 2 】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物は、そのモノアゾ含金化合物が下記式（1）で表される化合物であるものが有用である。

## 【 0 0 2 3 】

【化 3】



..... (1)

[式(1)中、

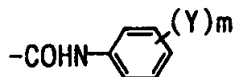
$R^1$  乃至  $R^4$  及び  $R^6$  は、互いに独立的に（すなわち同じであっても異なってもよい）、水素原子、炭素数 1 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ウンデシル、ドデシル等）、炭素数 2 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基（例えば、ビニル、プロペニル、ブテニル等）、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、炭素数 1 乃至 18 のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等）、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子（例えば、C l、B r、I 等）、又は  $-COO-R^7$  を示し、

R<sup>7</sup> は、炭素数 1 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ウンデシル、ドデシル等）又は炭素数 6 乃至 18 のアリール基（例えば、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル等）を示し、

R<sup>5</sup>は、水素原子、ハロゲン原子（例えば、C l、B r、I 等）、ニトロ基、カルボキシ基、炭素数 1 乃至 1 8 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基（例えば前記と同様のもの）、炭素数 2 乃至 1 8 のアルケニル基（例えば前記と同様のもの）、炭素数 1 乃至 1 8 のアルコキシ基（例えば前記と同様のもの）、炭素数 6 乃至 1 8 のアリール基（例えば前記と同様のもの）、 $-COO-R^8$  又は

【 0 0 2 4 】

【 化 4 】



を示し、

$\text{R}^8$  は、炭素数 1 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基（例えば前記と同様のもの）又は炭素数 6 乃至 18 のアリール基（例えば前記と同様のもの）を示し、

$\text{Y}$  は、水素原子、炭素数 1 乃至 8 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等）、炭素数 1 乃至 5 のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等）、ニトロ基、又はハロゲン原子（例えば前記と同様のもの）を示し、

$m$  は 1 乃至 3 の整数を示し、

$\text{M}$  は 2 価又は 3 価の金属（例えば、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Al}$  等）を示し、

$\text{P}$  は 1 又は 2 を示し、

$(\text{A})^{q+}$  は、 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、アルカリ金属（ $\text{Na}$ 、 $\text{K}$  等）に基づくカチオン、有機アミン（脂肪族第 1 級アミン、脂肪族第 2 級アミン、脂肪族第 3 級アミン等）に基づくカチオン、又は第 4 級有機アンモニウムイオンを示し、

$q$  は 1 又は 2 を示し、

$\text{X}$  は 1 又は 2 を示す。]

【 0 0 2 5 】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物におけるモノアゾ含金化合物は、上記式（1）における  $(\text{A})^{q+}$  が  $\text{H}^+$  であるものであることが好ましい。このことにより、モノアゾ含金化合物のアルコール溶解性をロスが少ないよう調節して効率的に感作性に悪影響のある不純物を取り除くことができる。

【 0 0 2 6 】

また本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物におけるモノアゾ含金化合物は、

上記式 (1) における

$R^2$  が C1 であり、

$R^1$  及び  $R^3$  乃至  $R^5$  が水素原子であり、

$R^6$  が水素原子又は炭素数 1 乃至 18 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基であり

M が Cr、Fe、又は Cu であり、

(A)  $q^+$  が  $H^+$  であるものであることが好ましい。

#### 【0027】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物の製造方法によれば、モノアゾ色素に関わる原料及び不純物、モノアゾ色素の金属化に関わる副生物や不純物等が良好に取り除いて本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物を製造することができる。例えば、従来技術について述べた、モノアゾ色素のカップリング成分としても用いられる n a p t h o l A S 及び n a p t h o l A S - D 等の n a p t h o l A S 類を取り除くことができ、感作性がほとんどないモノアゾ含金化合物含有組成物（一般的に言う「モノアゾ含金化合物」）が得られる。

#### 【0028】

また本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物は、荷電制御剤としての効果を有する。すなわち、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率が 20% 以下である荷電制御剤である。

#### 【0029】

本発明の荷電制御剤は、従来市販されてるモノアゾ含金化合物からなる荷電制御剤と同等の帯電特性を有し、同等に使用し得る。而も、マキシマイゼーション法による感作性試験における皮膚感作の発現率が低く、人体への影響が低減されている。更に、不純物を取り除かれた高純度のモノアゾ含金化合物であるため、従来市販されてるモノアゾ含金化合物からなる荷電制御剤に比し、帯電量分布がシャープで帯電量の均一性が高く、特に帯電の立ち上がり性に優れ、環境依存性が小さく、トナーに用いられた場合、トナーが多数回繰り返し使用された場合の耐久性に優れ、トナーの定着性やオフセット性に悪影響を与えず、その上、人体に対する安全性が向上している。



【 0 0 3 0 】

本発明の静電荷像現像用トナーは、本発明の荷電制御剤、樹脂、及び着色剤を含んでなるものとすることができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の静電荷像現像用トナーは、本発明の荷電制御剤を、トナーの荷電制御に可能な量含むものであればよい。本発明の荷電制御剤の好ましい配合量は、樹脂 1 0 0 重量部に対し、上記モノアゾ含金化合物含有組成物（本発明の荷電制御剤） 0 . 1 乃至 1 0 重量部、より好ましくは 0 . 5 乃至 5 重量部である。

【 0 0 3 2 】

本発明のトナーに使用し得る樹脂としては、トナー用樹脂又は結着樹脂として知られる次のような樹脂を例示することができる。すなわち、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-ビニルメチルエーテル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、及びパラフィンワックス等である。これらの樹脂は、単独で又は数種をブレンドして用いることができる。

【 0 0 3 3 】

本発明のトナーには、着色剤として種々の染料や顔料を用いることができる。用い得るものの具体例は次のとおりである。すなわち、キノフタロンイエロー、イソインドリノンイエロー、ペリノンオレンジ、ペリレンマルーン、ローダミン 6 G レーキ、キナクリドンレッド、ローズベンガル、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン及びジケトピロロピロール系顔料等の有機顔料；カーボンブラック、チタンホワイト、チタンイエロー、群青、コバルトブルー及びベンガラ等の無機顔料；アゾ染料、キノフタロン系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、インドフェノール系染料、及びインドアニリン系染料等の各種の油溶性染料や分散染料の他、ロジン、ロジン変性フェノール、ロジン変性マレイン酸等の樹脂により変性されたトリアリールメタン系染料及びキサンテン系染料等が挙げられる。上記のような着色剤を、単独で又は 2 種以上配合して使用することができる。

【 0 0 3 4 】

また、トナーの品質を向上させる上で、例えば導電性粒子、流動性改良剤及び画像剥離防止剤等の添加剤をトナーに内添又は外添させることもできる。

【 0 0 3 5 】

本発明の静電荷像現像用トナーは、例えば次のように製造することができる。  
すなわち、上記のような樹脂、着色剤及び本発明の荷電制御剤、並びに必要な応じて磁性材料、流動化剤等を、ボールミルその他の混合機により充分混合した後、加熱ロール、ニーダー、エクストルuder等の熱混練機を用いて溶融混練する。溶融混練されたものを冷却固化させた後、粉碎及び分級することにより、例えば平均粒径 1 乃至 1 5  $\mu$  m のトナーを得ることができる。

【 0 0 3 6 】

また、結着樹脂溶液中に他の材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを製造する方法や、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とし、その後重合させてトナーを得る重合トナーの製造法等を応用することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明の静電荷像現像用トナーを 2 成分現像剤として用いる場合には、本発明のトナーをキャリアー粉と混合して用い、2 成分磁気ブラシ現像法等により現像することができる。

【 0 0 3 8 】

キャリアーは特に限定されず、公知のものが全て使用可能である。例示するならば、粒径 5 0 乃至 2 0 0  $\mu$  m 程度の鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉及びガラスビーズ等、並びに、これらの表面をアクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂及びフッ化エチレン系樹脂等でコーティングしたものの等を挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

本発明の静電荷像現像用トナーを 1 成分現像剤として用いる場合には、上記のようにしてトナーを製造する際に、例えば鉄粉、ニッケル粉及びフェライト粉等

の強磁性材料の微粉体を適量添加分散させて用いることができる。

【 0 0 4 0 】

次に、本発明の荷電制御剤を静電塗装用樹脂粉体塗料に添加することによりその粉体塗料の電荷を制御又は増強することができる。本発明の荷電制御剤を含有する静電塗装用樹脂粉体塗料は、耐熱性に優れ、増強特性が良好なので、粉体塗料の回収・再使用を行わなくても高い塗着効率を示す。また、粉体塗料を用いる塗装は、例えばコロナ印加方式、摩擦帯電方式、又はハイブリッド方式等の静電粉体塗装法を用いて塗装することができる。

【 0 0 4 1 】

また、本発明の荷電制御剤であるモノアゾ含金化合物含有組成物を、例えばキヤリヤー、トナー搬送部材の円筒状スリーブ或いはドクターブレード等部材の表面に、ディッピング、スプレー法、刷毛塗り法等によりコーティングすることによって、静電荷像現像用トナーに電荷を付与することのできる摩擦帯電付与部材を得ることができる。

【 0 0 4 2 】

この摩擦帯電付与部材は、用いるモノアゾ含金化合物含有組成物がトナーに安定的に正電荷を付与し、連続複写後にも初期画像と同等の高品質のトナー画像を提供することができる。また、この摩擦帯電付与部材は少量の補助的な正電荷付与剤を同時に有していてもよい。

【 0 0 4 3 】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物は、紫外、可視、赤外等の吸収色素として用いられる。具体的には、筆記具用インキ、記録用インキ（インクジェット用インキを含む）、皮革やプラスチック等の着色用に用いられる染料（着色剤）、近赤外吸収色素などに用いられる。本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物は、着色剤として実用的に十分な着色特性を有し、更に、不純分物が取り除かれ、高純度であるため、溶解性の一定性が高く、不純物に起因するブリード性等の移行性がほとんどなく、耐熱性及び耐光性に優れ、退色の速度が緩やかで退色中の色相変化がほとんど生じない。

【 0 0 4 4 】

また、本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物を染料として含有するインキや濃厚溶液は、染料の溶解安定性が良好であり、不純物による結晶の析出や染料の会合がないため、経時的な増粘や染料の析出が防止され、経時安定性に優れている。

## 【0045】

更に本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物は、例えば熱可塑性樹脂組成物を着色するための染料として有用である。プラスチック用の着色剤、特に人体の皮膚に直接触れる時間が長いもの、例えばプラスチック製めがねフレーム等における着色剤として配合された場合、従来のアゾ系分散染料が示すような皮膚感作性がほとんどなく、人体に対する無害性に優れる。

## 【0046】

また本発明の着色熱可塑性樹脂組成物は、着色剤である本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物の純度が高く、熱可塑性樹脂に対する分散性および／または溶解性が良好であるため、均一着色性、耐光性及び耐熱性に優れており、その成形物の光沢及び外観が向上する。

## 【0047】

本発明の着色熱可塑性樹脂組成物には、例えば次のような結晶性を有する熱可塑性樹脂を用いることができる。すなわち、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂及びポリエーテルエーテルケトン樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂のうち好ましいのは、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、及びポリフェニレンスルフィド樹脂である。これらの熱可塑性樹脂は、単独で、或は2種類以上を混合して用いることができる。また、これらの重合体を主体とする共重合体若しくは混合物；これらにゴム又はゴム状樹脂等のエラストマーを配合した熱可塑性樹脂；及びこれらの樹脂を10重量%以上含有するポリマーアロイ等を、本発明の着色熱可塑性樹脂組成物に用い得る熱可塑性樹脂の他の例として挙げるることができる。

## 【0048】

上記ポリアミド樹脂の具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン

4 6、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2、ナイロン 6 9、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2、ナイロン 9 6、非晶質性ナイロン、ナイロン R I M、ナイロン M I X 6 等；それらの 2 種類以上のものの共重合体、すなわち、ナイロン 6 / 6 6 共重合体、ナイロン 6 / 6 6 / 6 1 0 共重合体、ナイロン 6 / 6 6 / 1 1 / 1 2 共重合体、結晶性ナイロン / 非結晶性ナイロン共重合体等を挙げることができる。また本発明に使用するポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂と他の合成樹脂とのアロイであってもよい。そのようなアロイの例としては、ポリアミド / ポリエステルアロイ、ポリアミド / ポリフェニレンオキシドアロイ、ポリアミド / ポリカーボネートアロイ、ポリアミド / ポリオレフィンアロイ、ポリアミド / スチレン / アクリロニトリルアロイ、ポリアミド / アクリル酸エステルアロイ、ポリアミド / シリコンアロイ等を挙げることができる。これらのポリアミド樹脂は、単独で、或は 2 種類以上を混合して用いることができる。

## 【 0 0 4 9 】

本発明の着色熱可塑性樹脂組成物は、用途及び目的に応じ、各種の繊維状補強材を補強のために適切な量含有するものとすることができる。本発明の着色熱可塑性樹脂組成物及び繊維強化着色熱可塑性樹脂成形物に用い得る繊維状補強材は、特に限定されず、従来の合成樹脂の補強材として用い得るものを適宜使用し得る。このような繊維状補強材の例としては、ガラス繊維、炭素繊維、及び各種有機繊維を挙げることができる。例えばガラス繊維の場合、その含有量は、熱可塑性樹脂（好適には結晶性熱可塑性樹脂）1 0 0 重量%に対し 5 乃至 1 2 0 重量%とすることが好ましい。5 重量%未満の場合、十分なガラス繊維補強効果が得られ難く、1 2 0 重量%を超えると成形性が低下することとなり易い。好ましくは 1 0 乃至 6 0 重量%、特に好ましくは 2 0 乃至 5 0 重量%である。

## 【 0 0 5 0 】

本発明の着色熱可塑性樹脂組成物及び繊維強化された本発明の着色熱可塑性樹脂成形物は、その目的に応じ所望の特性を付与するために、公知の種々の添加剤が配合されてもよい。このような添加剤としては、例えば助色剤、改質剤、紫外線吸収剤又は光安定剤、酸化防止剤、抗菌・防かび剤、難燃剤、無機充填剤、分散剤、安定剤、可塑剤、帯電防止剤、及び耐衝撃性改良用のエラストマー等が挙

げられる。

【 0 0 5 1 】

助色剤としては、例えば、着色力の強化、耐熱性や耐光性の向上、又は色調の調整等のため、少量の無機顔料、有機顔料又は有機染料等を用いることができる。

【 0 0 5 2 】

改質剤の例としては、アミノ変性シリコンオイル及びアルキル変性シリコンオイル等のケイ素化合物、WAX等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

紫外線吸収剤又は光安定剤の例としては、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、サリシレート系化合物、シアノアクリレート系化合物、ベンゾエート系化合物、オギザアリド系化合物、ヒンダードアミン系化合物、及びニッケル錯塩等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

酸化防止剤の例としては、フェノール系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物及びチオエーテル系化合物等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

抗菌・防かび剤の例としては、2-(4'-チアゾリル)ベンズイミダゾール、10, 10'-オキシビスフェノキシアルシン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、及びビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)亜鉛等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

難燃剤の例としては、テトラブロモビスフェノールA誘導体、ヘキサブロモジフェニールエーテル、及びテトラブロモ無水フタル酸等のハロゲン含有化合物；トリフェニールホスフェート、トリフェニールホスファイト、赤リン、及びポリリン酸アンモニウム等のリン含有化合物；尿素及びグアニジン等の窒素含有化合物；シリコンオイル、有機シラン、及びケイ酸アルミニウム等のケイ素含有化合物；三酸化アンチモン及びリン酸アンチモン等のアンチモン化合物等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

無機充填剤の例としては、ガラスフレーク、ガラスビーズ、シリカ、石英、無定形ケイ酸、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、アルミナ、金属粉、カオリン、ケイ酸カルシウム、雲母、及び珪灰石等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

本発明の着色熱可塑性樹脂組成物は、原材料を任意の配合方法により配合することによって得ることができる。これらの配合成分は、通常、できるだけ均質化させることが好ましい。例えば、全ての原材料をブレンダー、ニーダー、パンバリーミキサー、ロール、押出機等の混合機で混合して均質化させることにより着色熱可塑性樹脂組成物を得たり、或いは、一部の原材料を混合機で混合した後、残りの成分を加えて更に混合して均質化させて着色熱可塑性樹脂組成物を得ることもできる。また、予めドライブレンドされた原材料を、加熱した押出機で熔融混練して均質化した後、針金状に押出し、次いで所望の長さに切断して着色粒状物（着色ペレット）として得ることもできる。

【 0 0 5 9 】

また、本発明の着色熱可塑性樹脂組成物のマスターバッチは、任意の方法により得られる。例えば、マスターバッチのベースとなる熱可塑性樹脂（好適には結晶性熱可塑性樹脂）の粉末又はペレットと着色剤としての本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物を、タンブラーやスーパーミキサー等の混合機で混合した後、押出機、バッチ式混練機又はロール式混練機等により加熱熔融してペレット化又は粗粒子化することにより得ることができる。また例えば、合成後未だ熔融状態にあるマスターバッチ用熱可塑性樹脂に着色剤としての本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物を添加した後、溶媒を除いてマスターバッチを得ることもできる。

【 0 0 6 0 】

本発明の着色熱可塑性樹脂組成物の成形は、通常行われる種々の手順により行い得る。例えば、着色ペレットを用いて、押出機、射出成形機、ロールミル等の加工機により成形することにより行うことができる。また、熱可塑性樹脂のペレット又は粉末、着色剤としての粉碎された本発明のモノアゾ含金化合物含有組成

物、及び必要に応じ各種の添加物を、適当なミキサー中で混合し、この混合物を、加工機を用いて成形することにより行うこともできる。また例えば、適当な重合触媒を含有するモノマーに着色剤としての本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物を加え、この混合物を重合により所望の結晶性熱可塑性樹脂とし、これを適当な方法で成形することもできる。成形方法としては、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、発砲成形、ブロー成形、真空成形、インジェクションブロー成形、回転成形、カレンダー成形、溶液流延等、一般に行われる何れの成形方法を採用することも可能である。

## 【 0 0 6 1 】

## 【発明の効果】

本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物は、モノアゾ含金化合物の良好な特性を有し、而も、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率が20%以下であって、人体に対する安全性に優れる。本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物は、本発明の製造方法により製造することができる。

## 【 0 0 6 2 】

本発明の荷電制御剤は、マキシマイゼーション法による皮膚感作試験において、皮膚感作を発現するモルモットの比率が20%以下であって人体に対する安全性に優れると共に、実用的に十分な帯電特性を有し、更に、不純物が取り除かれ、高純度であるため、帯電量分布がシャープで帯電量の均一性が高く、特に帯電の立ち上がり性に優れ、環境依存性が小さく、トナーに用いられた場合、トナーが多数回繰り返し使用された場合の耐久性に優れ、トナーの定着性やオフセット性に悪影響を与えない。

## 【 0 0 6 3 】

本発明の静電荷像現像用トナーは、荷電制御剤として本発明の荷電制御剤を含有するため、人体に対する安全性に優れると共に、実用的に十分な帯電特性を有し、帯電量分布がシャープで帯電量の均一性が高く、特に帯電の立ち上がり性に優れ、環境依存性が小さく、多数回繰り返し使用された場合の耐久性に優れ、定着性やオフセット性が良好である。

## 【 0 0 6 4 】



本発明の着色剤は、マキシマイゼーション法による皮膚感作試験において、皮膚感作を発現するモルモットの比率が20%以下であって人体に対する安全性に優れると共に、実用的に十分な着色特性を有し、更に、不純分物が取り除かれ、高純度であるため、溶解性の一定性が高く、不純物に起因するブリード性等の移行性がほとんどなく、耐熱性及び耐光性に優れ、退色の速度が緩やかで退色中の色相変化がほとんど生じない。

【0065】

本発明の着色熱可塑性樹脂組成物は、着色剤であるモノアゾ含金化合物含有組成物の人体に対する安全性に優れると共に、その純度が高く熱可塑性樹脂に対する分散性および／または溶解性が良好であるため、均一着色性、耐光性及び耐熱性に優れており、その成形物の光沢及び外観が向上する。

【0066】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、勿論本発明はこれらのみに限定されるものではない。なお、以下の記述においては、「重量部」を「部」と略す。

【0067】

実施例1及び2並びに比較例1及び2は本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物の製造についてのものである。

【0068】

実施例1

(a) モノアゾ色素の合成

水	300 ml
塩酸	20.0 g
4-クロル-2-アミノフェノール	28.6 g

【0069】

上記配合物を混合した水溶液を5℃に冷却した後、60 mlの水に亜硝酸ナトリウム14.0 gを溶解させた溶液を、前記水溶液に対し30分間で滴下した。その混合物を5乃至15℃で1時間攪拌した後、反応液を濾過することにより、

4-クロル-2-アミノフェノールのジアゾニウム塩の水溶液（溶液A）を得た。

【0070】

次に、

水	400 ml
水酸化ナトリウム	14.0 g
2-ナフトール	28.8 g

【0071】

上記配合物を混合溶解させた水溶液に、前記溶液Aを40分間で滴下した後、その混合物を3時間攪拌した。反応析出物を濾取して水洗し、100℃で乾燥させることにより、62.0gの1-(5-クロル-2ヒドロキシフェニル)アゾ-2-ヒドロキシナフタレン（モノアゾ色素）を得た。

【0072】

(b) モノアゾ含金化合物の合成

(a)で得たモノアゾ色素	62.0 g
蟻酸クロム	19.2 g
エチレングリコールモノエチルエーテル	200 g

【0073】

上記配合物を混合し、130℃で6時間攪拌した後、90℃まで冷却し、この反応液を塩酸15g/水200mlの水溶液に分散させた。この分散液から固形物を濾別して1200mlの水で水洗した後、100℃で乾燥させた。得られた黒色物を粉碎し、精製前のモノアゾ含金化合物（すなわち、モノアゾ含金化合物を含有する組成物）60gを得た。

【0074】

(c) 精製工程

【0075】

精製前のモノアゾ含金化合物（モノアゾ含金化合物を含有する組成物）60gをメタノール120gに分散させ、63℃で1時間攪拌した後、30℃まで冷却し、次いで東洋濾紙No. 2で濾過した。得られたウェットケーキを濾紙上で更

にメタノール20gにより洗浄した後、50℃で減圧乾燥させることにより、56.4gの精製された黒色物（モノアゾ含金化合物含有組成物1）を得た。

## 【0076】

精製されたモノアゾ含金化合物（モノアゾ含金化合物含有組成物1）を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、その純度は94.3%であり（その高速液体クロマトグラフィーデータを図1に示す）、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率は10%であった。精製されたモノアゾ含金化合物（モノアゾ含金化合物含有組成物1）のTG/DTA図を図2に示す。

## 【0077】

高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の測定条件（以下の高速液体クロマトグラフィー分析においても同様）

カラム L-カラムODS（化学品検査協会製）

溶離液 80容量部-アセトニトリル、1容量部-トリエチルアミン、3容量部-酢酸、16容量部-水

流速 1.0ml/分

カラム温度 45℃

測定波長 313nm

注入量 10μl

試料調製 10mg/10cc（80容量部-アセトニトリル、20容量部-水）

## 【0078】

実施例2

実施例1の(a)で得たモノアゾ色素 62.0g

蟻酸クロム 19.2g

エチレングリコールモノエチルエーテル 200ml

## 【0079】

上記配合物を混合し、130℃で6時間攪拌した後、30℃まで冷却した。反応液から固形物を濾別して濾紙上で100mlの水により水洗したのち、そのウ

ェットケーキを塩酸 15 g / 水 200 ml の水溶液に再分散させて 1 時間攪拌した。その後、再び固形物を濾別して 1200 ml の水で水洗したのち 100℃で乾燥させたものを粉碎して、56.6 g の精製された黒色物（モノアゾ含金化合物含有組成物 2）を得た。

## 【0080】

精製されたモノアゾ含金化合物（モノアゾ含金化合物含有組成物 2）を、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、その純度は 95.9%であり、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率は 10%であった。

## 【0081】

比較例 1

実施例 1 の (a) で得たモノアゾ色素	62.0 g
蟻酸クロム	19.2 g
エチレングリコールモノエチルエーテル	200 ml

## 【0082】

上記配合物を混合し、130℃で 6 時間攪拌した後、90℃まで冷却した。この反応液を塩酸 15 g / 水 200 ml の水溶液に分散させ、分散液から固形物を濾別して 1200 ml の水で水洗したのち 100℃で乾燥させたものを粉碎して 60 g の精製前の黒色物（モノアゾ含金化合物を含む組成物）を得た。

## 【0083】

この精製前のモノアゾ含金化合物（モノアゾ含金化合物を含む組成物）を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、その純度は 82.8%であり（高速液体クロマトグラフィーデータを図 3 に示す）、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率は 90%であった。

## 【0084】

比較例 2

## 【0085】

比較例 1 で得られた精製前のモノアゾ含金化合物（モノアゾ含金化合物を含む組成物）50 g をメタノール 100 g に分散させて 63℃で 1 時間環流させて攪

拌した後、30℃まで冷却し、東洋濾紙No. 2で濾過した。得られたすべての濾液を塩酸15g/水200mlの水溶液に分散させてその分散液から固形物を濾別し、それを1200mlの水で水洗したのち100℃で乾燥させたものを粉碎して3.4gの黒色粉体（モノアゾ含金化合物を含む組成物）を得た。この黒色粉体を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、その純度は27.8%であり（高速液体クロマトグラフィーデータを図4に示す）、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率は100%であった。この黒色粉体のTG/DTA図を図5に示す。

【0086】

また、実施例1及び2並びに比較例1及び2で得られた各物質の感作性、純度、X線回折、及び平均粒径を表1に示す。

【0087】

【表1】

	マキシマイゼーション法による感作性 発現数/検体数      発現率 (%)		純度 (%) HPLC	X線回折	平均粒径
実施例1	1/10	10	94.2	結晶性	6.74
実施例2	1/10	10	95.9	結晶性	6.28
比較例1	9/10	90	82.8	結晶性	6.23
比較例2	10/10	100	27.8	アモルファス	6.50

【0088】

実施例3及び4並びに比較例3及び4は、本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物を荷電制御剤として用いた静電荷像現像用トナーについてのものである。

【0089】

### 実施例3

スチレン-アクリル共重合樹脂 [三井化学社製 商品名: CPR600B] . . .  
・ 100部

カーボンブラック [三菱化学社製 商品名: MA-100] . . . 7部

低重合ポリプロピレン [三洋化成社製 商品名: ビスコール550P] . . . 3

部

荷電制御剤（モノアゾ含金化合物含有組成物 1）・・・ 3 部

【 0 0 9 0 】

上記配合物を高速ミキサーで均一にプレミキシングした。次いで、それを加熱ロールで溶融混練し、冷却後、振動ミルで粗粉碎した。これにより得られた粗碎物を分級機付のエアージェットミルを用いて微粉碎して、粒径範囲 5 乃至 1 5  $\mu$  m の黒色トナーを得た。

【 0 0 9 1 】

次いで、このトナー 5 部に対して鉄粉キャリアー（パウダーテック社製 T E F V 2 0 0 / 3 0 0 ） 9 5 部を混合して現像剤を調製した。

【 0 0 9 2 】

この現像剤を用いて繰返し実写したところ、帯電の立上がり性、帯電安定性及び持続性が良好で、初期及び連続複写後において画像濃度は安定しており、カブリ等のない良質な黒色画像が得られた。

【 0 0 9 3 】

この現像剤を混合し、ブローオフ帯電量測定装置（東芝ケミカル社製）を用いて、所定時間混合後のブローオフ帯電量を測定したところ、飽和帯電量は - 5 5 . 7  $\mu$  C / g であった。測定結果を表 2 及び図 6 に示す。

【 0 0 9 4 】

#### 実施例 4

実施例 3 で用いた荷電制御剤を実施例 2 で得られたモノアゾ含金化合物含有組成物 2 に代える以外は実施例 3 と同様にしてトナーを得、現像剤を調整してブローオフ帯電量を測定したところ、飽和帯電量は - 5 4 . 6  $\mu$  C / g であった。測定結果を表 2 及び図 6 に示す。

【 0 0 9 5 】

#### 比較例 3

実施例 3 で用いた荷電制御剤を比較例 1 で得られた精製前のモノアゾ含金化合物（モノアゾ含金化合物を含む組成物）に代える以外は実施例 3 と同様にしてトナーを得、現像剤を調整した。この現像剤を用いて繰返し実写したところ、帯電

の立上がり性、帯電安定性及び持続性が良好で、初期及び連続複写後において画像濃度は安定しており、カブリ等のない良質な黒色画像が得られた。また、実施例 3 と同様にブローオフ帯電量を測定したところ、飽和帯電量は  $-54.1 \mu\text{C/g}$  であった。測定結果を表 2 及び図 6 に示す。

【0096】

#### 比較例 4

実施例 3 で用いた荷電制御剤を比較例 2 で得られたメタノール可溶の黒色粉体（モノアゾ含金化合物を含む組成物）に代える以外は実施例 3 と同様にしてトナーを得、現像剤を調整した。この現像剤を用いて繰返し実写したところ、カブリが発生し、後の画像は初期画像よりも濃度の低下が見られ、十分満足できる画像が得られなかった。また、実施例 3 と同様にブローオフ帯電量を測定したところ、飽和帯電量は  $-38.0 \mu\text{C/g}$  であった。測定結果を表 2 及び図 6 に示す。

【0097】

【表 2】

トナー	荷電制御剤	トナー化後の飽和帯電量 $\mu\text{C/g}$
実施例 3	実施例 1	55.7
実施例 4	実施例 2	54.6
比較例 3	比較例 1	54.1
比較例 4	比較例 2	38.0

【0098】

実施例 5 及び 7 並びに比較例 5 及び 6 は、本発明のモノアゾ含金化合物含有組成物を染料として用いた着色ポリアミド樹脂組成物についてのものである。

【0099】

#### 実施例 5

ポリアミド樹脂（Dupont 社製 商品名：Zytel 101L-NC10）1000g と実施例 1 のモノアゾ含金化合物含有組成物 1（着色剤としての黒色染料）30g をステンレス製タンブラーに入れ、20 分間よく攪拌した。

【0100】

この混合物を、ベント式押出機（エンブラ産業社製 商品名：E30SV）を用いて300℃で熔融混合し、常法にて着色ペレットを作成し、このペレットを120℃で6時間真空乾燥させた。

【0101】

乾燥後、このペレットを用いて射出成形機（川口鉄鋼社製 商品名：KM50-C）により280乃至300℃で通常の方法によりテスト板を作成したところ、樹脂と染料との相溶性の良い赤味黒色成形板〔48×86×3（mm）〕が得られた。

【0102】

この成形板についての外観及び表面光沢の評価及び測定結果を表3に示す。

【0103】

①外観・表面光沢（目視による着色状態の評価）

標準の光C（JISL0804）下で試験片を目視し、着色状態を評価した。

着色の評価基準

◎：均一に鮮明に着色され、光沢が豊かである。

○：均一に着色され、光沢がある。

△：一部着色がまばらで、一部に光沢がない。

×：全体に着色がまばらで、光沢がない。

【0104】

②耐光性試験と評価

サンシャインキセノンロングライフウェザメーター（島津製作所社製 商品名：XW-1200A）を用い、006の試験条件のサイクル〔下記条件のフェーズ1とフェーズ2の繰り返し〕で、200時間照射した後、ブルースケール（JISL0841法）にて等級を判定した。一般に、等級が低い方がより試験片の変退色が進んでいると判断される。

【0105】

サンシャインキセノンロングライフウェザメーターによる耐光試験条件

〔設定項目〕

〔フェーズ1〕

〔フェーズ2〕



放射照度 (Wm/2) (E)	7 0	7 0
ブラックスタンダード温度 (°C)	6 3	5 0
降雨試験	なし	あり
湿度 (%)	6 0	—
時間 (分)	1 2 0	1 8

## 【 0 1 0 6 】

## ③耐熱性試験と評価

熱可塑性樹脂 1 0 0 0 g と着色剤 0. 5 g をステンレス製タンブラーに入れて 1 時間よく攪拌した。この混合物をベント式押出機により溶融混合し、常法にて着色ペレットを作成した。この着色ペレットを 1 2 0 °C で 6 時間真空乾燥させた後、そのペレットを用いて射出成形機により通常の方法で成形板を作成して、これを標準成形板とした。また、着色ペレットを射出成形機内に投入してその射出成形機内において 3 1 0 °C で 5 分間放置した後、成形板を作成し、標準成形板と比較してブルースケール (J I S L 0 8 4 1) にて等級を判定した。一般に、等級が低い方が、より試験片の変退色が進んでいると判断される。

## 【 0 1 0 7 】

実施例 6

モノアゾ含金化合物含有組成物 1 を実施例 2 のモノアゾ含金化合物含有組成物 2 (着色剤としての黒色染料) 3 0 g に代える以外は実施例 5 と同様に処理することにより、外観及び表面光沢が良好で色むらがない、均一な赤味黒色成形板 [ 4 8 × 8 6 × 3 (mm) ] を得た。

## 【 0 1 0 8 】

この成形板について実施例 5 と同様に外観・表面光沢、耐光性、及び耐熱性の試験及び評価を行った。結果を表 3 に示す。

## 【 0 1 0 9 】

実施例 7

ガラス強化ナイロン 6 6 (ポリアミド樹脂 : ガラス繊維 = 6 7 : 3 3 の重量混合比の繊維強化ポリアミド樹脂 デュポン社製 商品名 : 7 0 G 3 3 L) 1 0 0 0 g と実施例 1 のモノアゾ含金化合物含有組成物 1 (着色剤としての黒色染料)

3 0 g をステンレス製タンブラーに入れ、2 0 分間よく攪拌した。

【0 1 1 0】

この混合物を、ベント式押出機（エンブラ産業社製 商品名：E 3 0 S V）を用いて3 0 0℃で熔融混合し、常法にて着色ペレットを作成し、このペレットを1 2 0℃で6時間真空乾燥させた。

【0 1 1 1】

乾燥後、このペレットを用いて射出成形機（川口鉄鋼社製 商品名：K M 5 0 - C）により2 8 0乃至3 0 0℃で通常の方法によりテスト板を作成したところ、樹脂と染料との相溶性の良い赤味黒色成形板〔4 8×8 6×3（mm）〕が得られた。

【0 1 1 2】

比較例 5

実施例 5 のモノアゾ含金化合物 1 を比較例 1 で得られた精製前のモノアゾ含金化合物（モノアゾ含金化合物を含む組成物）3 0 g に代える以外は実施例 5 と同様に処理することにより、外観の色むらがなく、均一な赤味黒色成形板〔4 8×8 6×3（mm）〕を得た。

【0 1 1 3】

この成形板について実施例 5 と同様に外観・表面光沢、耐光性、及び耐熱性の試験及び評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0 1 1 4】

比較例 6

実施例 5 のモノアゾ含金化合物を比較例 2 で得られたメタノール可溶の黒色粉末（モノアゾ含金化合物を含む組成物）に代える以外は実施例 5 と同様に処理することにより、まばらな赤色を呈する成形板〔4 8×8 6×3（mm）〕を得た。

【0 1 1 5】

この成形板について実施例 5 と同様に外観・表面光沢、耐光性、及び耐熱性の試験及び評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0 1 1 6】

【表 3】

	着色剤	外観・表面光沢	耐光性試験	耐熱性試験
実施例 5	実施例 1	◎	8 級	7 級
実施例 6	実施例 2	◎	8 級	7 級
比較例 5	比較例 1	○	6 級	5 級
比較例 6	比較例 2	×	3 級	3 級

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

実施例 1 で得られたモノアゾ含金化合物の高速液体クロマトグラフィーデータである。

## 【図 2】

実施例 1 で得られたモノアゾ含金化合物の T G / D T A 図である。

## 【図 3】

比較例 1 で得られたモノアゾ含金化合物の高速液体クロマトグラフィーデータである。

## 【図 4】

比較例 2 で得られたモノアゾ含金化合物の高速液体クロマトグラフィーデータである。

## 【図 5】

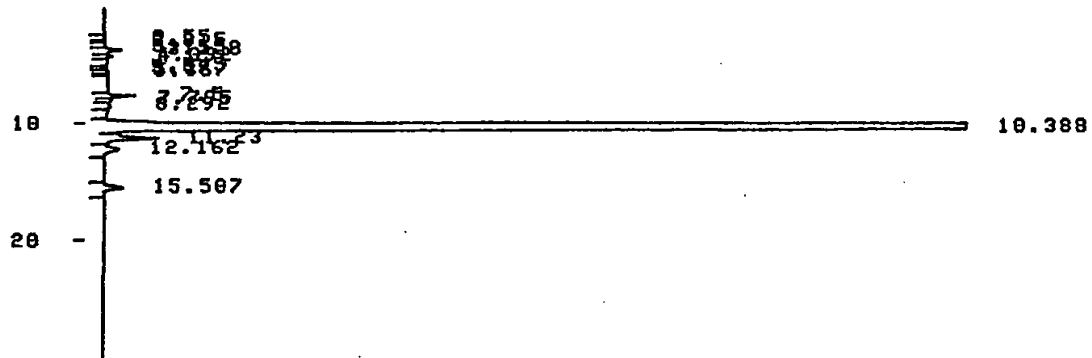
比較例 2 で得られたモノアゾ含金化合物の T G / D T A 図である。

## 【図 6】

実施例 3 及び 4 並びに比較例 3 及び 4 のトナーの帯電量変化を示す図である。

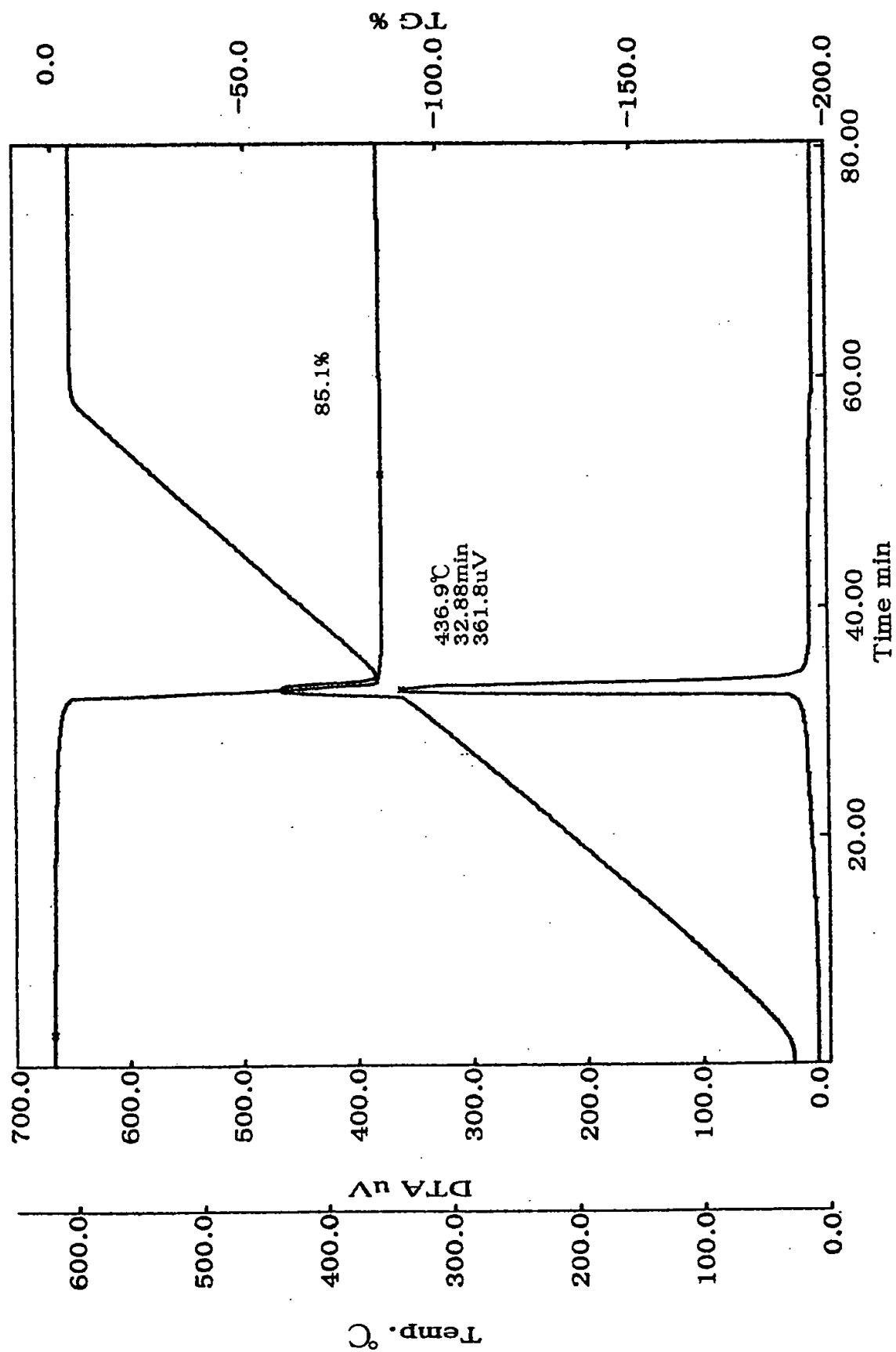
【書類名】 図面

【図1】

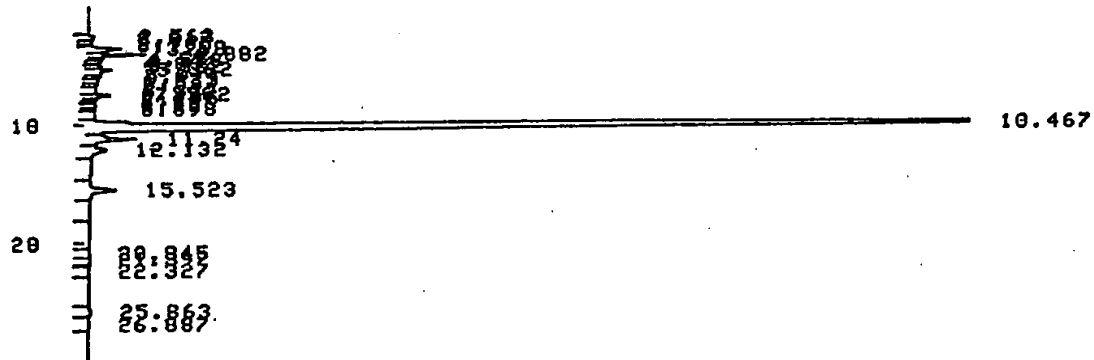


PKNO	TIME	AREA	NK	IDNO	CONC	NAME
1	2.55	1824			0.0646	
2	3.115	1507	V		0.0951	
3	3.558	8645	V		0.5077	
4	4.892	3156	V		0.1991	
5	7.5	9851			0.6216	
6	7.795	1226	V		0.0774	
7	8.292	1985	V		0.1253	
8	10.388	1494318			94.2966	
9	11.23	37809	V		2.3354	
10	12.162	12936	V		0.8163	
11	15.507	13644			0.861	
TOTAL		1584691			100	

【図2】

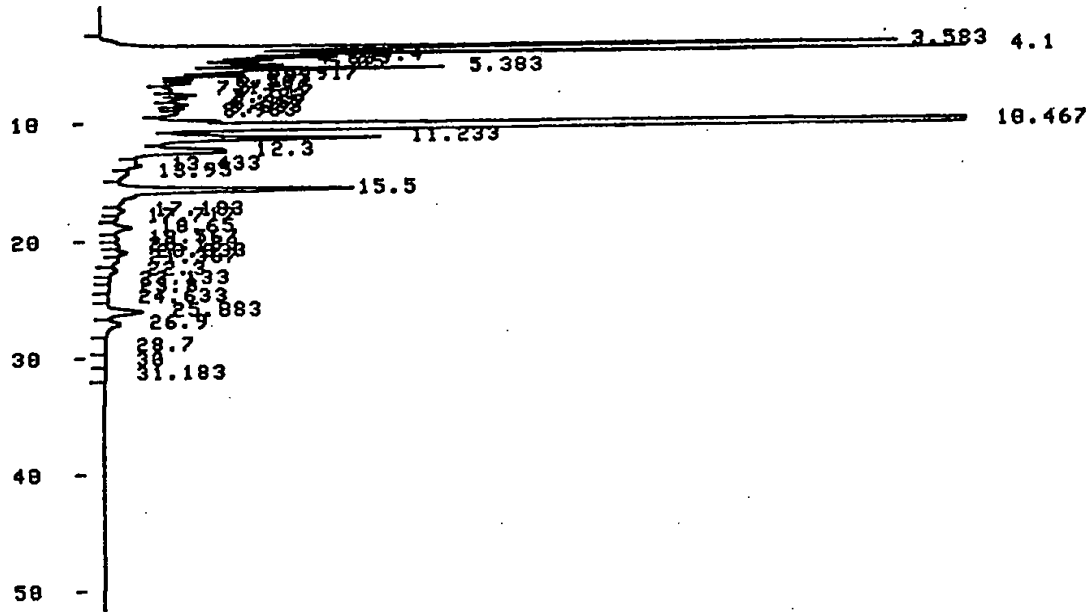


【図3】



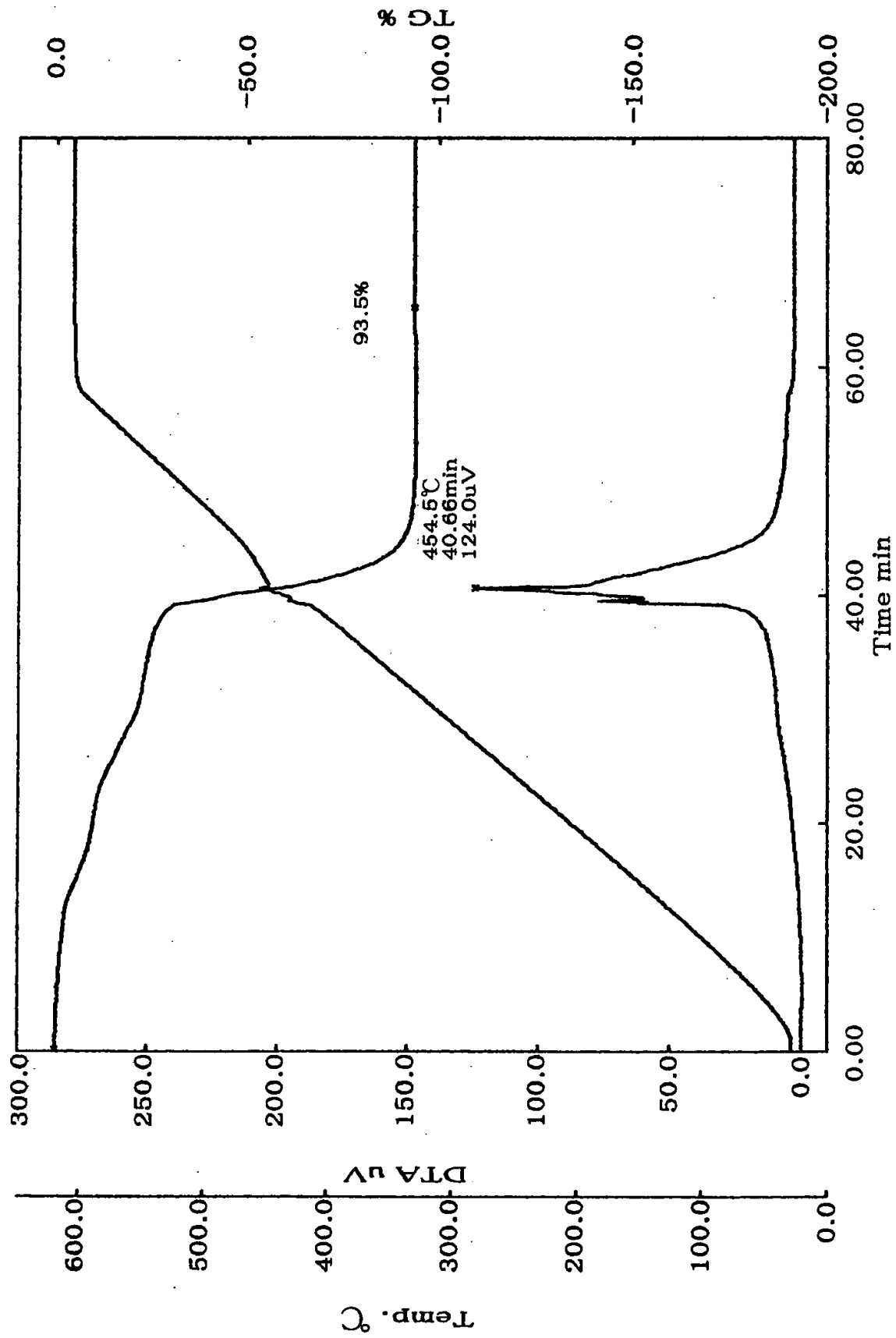
PKNO	TIME	AREA	NK	IDNO	CONC	NAME
1	2.563	3811			0.2691	
2	2.817	1841	V		0.093	
3	2.965	1497	V		0.1338	
4	3.195	1142	V		0.102	
5	3.58	21621	V		1.932	
6	4.082	22588	V		2.0177	
7	4.38	5961	V		0.5326	
8	4.573	5642	V		0.5042	
9	4.833	2587	V		0.2312	
10	5.082	6591	V		0.589	
11	5.362	14852	V		1.2557	
12	5.9	4674	V		0.4177	
13	6.233	4953	V		0.4426	
14	6.567	2774	V		0.2479	
15	6.982	3420	V		0.3056	
16	7.582	7759	V		0.6934	
17	7.795	1102	V		0.0985	
18	8.32	1688	V		0.1581	
19	10.467	926895			82.8255	
20	11.24	35623	V		3.1832	
21	12.132	15297	V		1.3669	
22	13.523	20884			1.8661	
23	20.845	1567			0.14	
24	22.327	1181			0.0984	
25	25.863	3658			0.3268	
26	26.887	1983	V		0.1772	
TOTAL		1119895			100	

【図4】



PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	3.583	474839			10.969	
2	4.1	335776	V		7.7697	
3	4.4	95529	V		2.2185	
4	4.633	88281	V		2.8489	
5	5.85	142889	V		3.3845	
6	5.383	219284	V		5.8741	
7	5.917	72953	V		1.6881	
8	6.233	56989	V		1.3187	
9	6.367	68825	V		1.5926	
10	7.1	86452	V		2.8884	
11	7.517	62899	V		1.4555	
12	7.783	73587	V		1.7889	
13	8.367	76641	V		1.7734	
14	8.683	46454	V		1.8749	
15	8.983	89393	V		2.8685	
16	10.467	1288982	V		27.7981	
17	11.233	293388	V		6.7887	
18	12.3	186845	V		4.385	
19	13.433	69518	V		1.6886	
20	13.95	46458	V		1.875	
21	15.5	387176	SV		7.1879	
22	18.65	43825	V		8.9956	
23	19.567	28816	V		8.4817	
24	20.183	28384	V		8.4698	
25	20.833	27672	V		8.6483	
26	21.367	25397	V		8.5877	
27	22.3	19176	V		8.4437	
28	25.883	46258	V		1.8784	
29	26.9	25666	V		8.5939	
TOTAL		4321619			100	

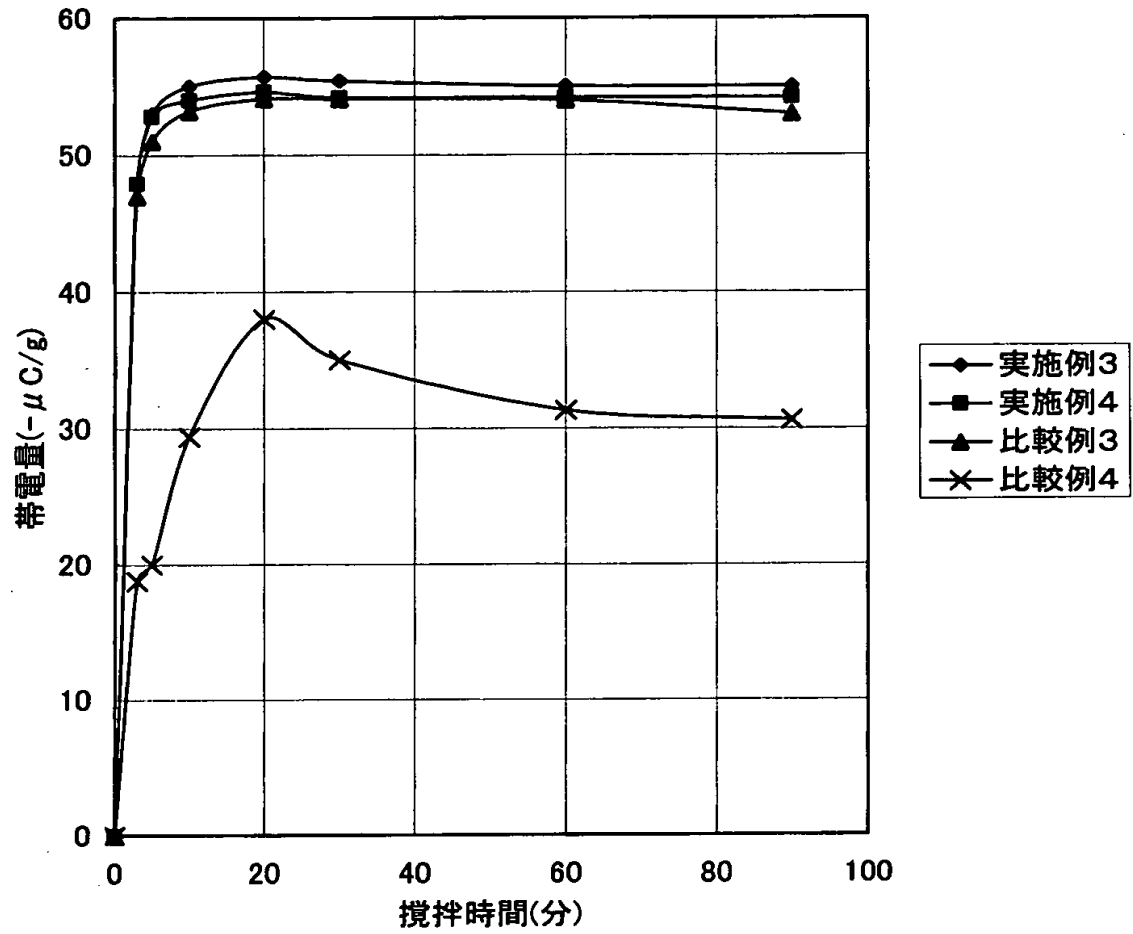
【図5】





【図 6】

トナー帯電量変化



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 人体に対する安全性が高く、マキシマイゼーション法による皮膚感作試験において皮膚感作を発現する比率が低いモノアゾ含金化合物含有組成物、その製造方法、荷電制御剤、静電荷像現像用トナー、着色剤、及び着色熱可塑性組成物。

【解決手段】 モノアゾ含金化合物を含有する組成物であって、マキシマイゼーション法による皮膚感作性試験における皮膚感作の発現率が20%以下であるモノアゾ含金化合物含有組成物。そのモノアゾ含金化合物含有組成物からなる荷電制御剤。その荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー。そのモノアゾ含金化合物含有組成物を含有する着色剤。そのモノアゾ含金化合物含有組成物を着色剤として含有する着色熱可塑性樹脂組成物。アルコール系有機溶剤を用いて不純物を取り除く工程を含むモノアゾ含金化合物含有組成物の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000103895]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号  
氏 名 オリエント化学工業株式会社